



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 320 766 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: 12.01.94

(21) Anmeldenummer: 88120410.1

(22) Anmeldetag: 07.12.88

(51) Int. Cl.⁵: C10L 1/14, C10M 145/08,
C08L 31/04, C08L 23/08,
C08L 23/18, C08L 33/24,
/(C08L31/04,23:08,23:18,33:24),
(C08L23/08,31:04,23:18,33:24)

(54) Polymermischungen für die Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralödestillaten in der Kälte.

(50) Priorität: 16.12.87 DE 3742630

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.06.89 Patentblatt 89/25

(46) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
12.01.94 Patentblatt 94/02

(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 184 083 EP-A- 0 196 217
EP-A- 0 203 554 CH-A- 546 715
DE-A- 2 102 469 FR-A- 2 065 425
FR-A- 2 592 387 GB-A- 1 154 966
GB-A- 1 593 672 US-A- 2 301 356
US-A- 2 669 555 US-A- 3 471 458

(73) Patentinhaber: HOECHST AKTIENGESELL-
SCHAFT

D-65926 Frankfurt(DE)

(72) Erfinder: Wirtz, Herbert, Dr.
Rossertstrasse 31
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)
Erfinder: Feustel, Michael, Dr.
Freiherr-vom-Stein-Strasse 35
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: Balzer, Juliane
Im Trutz 51
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

EP 0 320 766 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Rank Xerox (UK) Business Services
(3.10/3.9/3.3.3)

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Mineralöldestillate wie Dieselkraftstoff oder Heizöl enthalten je nach Provenienz des Basisrohöls und in Abhängigkeit von der Verarbeitungsweise in der Raffinerie unterschiedliche Mengen langkettiger n-Paraffine.

- 5 Wie schon lange bekannt, wird das Fließverhalten derartiger Erdölprodukte unter Kälteeinwirkung hauptsächlich durch diesen Gehalt an n-Paraffinen beeinflusst. Solche n-Paraffine kristallisieren bei Unterschreitung der Sättigungstemperatur im orthorhombischen Kristallgitter in Form von dünnen trapez- bzw. rautenförmigen Plättchen sowie dünnen Nadeln aus. Diese Kristallmodifikationen neigen weiterhin zum Ineinanderwachsen und Agglomerieren, wobei es zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes kommt. Der
- 10 Kristallisation der n-Paraffine geht eine Abnahme der Fließfähigkeit und Zunahme der Viskosität parallel. Als Folge davon können bei Dieselmotoren und Feuerungsanlagen Verstopfungen der Filter auftreten, die eine sichere Dosierung des Brennstoffes beeinträchtigen und im schlimmsten Fall die Kraftstoffzufuhr gänzlich unterbinden.

- Durch die Verwendung sogenannter Fließverbesserer kann in den meisten Fällen dem geschilderten
- 15 Problem der Filterverlegung durch n-Paraffine begegnet werden. Die gebildeten n-Paraffine/Fließverbesserer Addukte ermöglichen auch bei tiefen Temperaturen den reibungslosen Betrieb von Dieselmotoren und Brennstoffanlagen. Als derartige Additive oder Fließverbesserer werden hauptsächlich Copolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat (EVA-Copolymere) in verschiedenen Variationen zur Verbesserung der Kältestabilität von Dieselkraftstoffen und Heizöl eingesetzt.

- 20 In zunehmendem Umfang tauchen nun aber auch solche Mitteldestillatschnitte auf, bei denen diese Standard-Additive versagen. Zu dieser Kategorie zählen u.a. Mitteldestillate mit hohem Siedepunkt (S.E. > 380 °C). Der Cloud Point (CP) solcher Öle liegt nicht selten deutlich oberhalb CP: ± 0 °C.

- Die Auswertung der Patentliteratur zeigt, daß durch Zusätze zu den bereits erwähnten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren versucht wird, die Wirksamkeit zu steigern, um auch solcher kritischen Öle Herr
- 25 zu werden.

- So werden z.B. Mischungen aus EVA-Copolymeren mit unterschiedlicher Molmasse und unterschiedlichem Vinylacetatgehalt beschrieben (DT-OS 2 206 719). Bekannt sind ferner Zusätze polymerer Stoffe anderer Zusammensetzung wie Polyacrylate (US-A-4 058 371), Ethylen- α -Olefin-Copolymere (BE-Pat. 749 254) und Ester von Stearylalkoholen (FR-Pat. 2 114 718). Ebenfalls bekannt ist die Verwendung von
- 30 Umsetzungsprodukten aus α -Olefinen, Acrylsäureestern und Maleinsäurederivaten mit Aminen.

Die inhibierende Wirkung dieser Produkte ist jedoch nicht ausreichend, so daß es insbesondere bei niedrigen Temperaturen zur Ausfällung von Paraffinen kommt. Nachteilig ist außerdem, daß die Anwendbarkeit bestimmter bekannter Additive nur auf bestimmte Mitteldestillate beschränkt ist.

- FR-A-2 592 387 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Terpolymeren auf Basis von Vinylethern, C₂₀-C₂₄- α -Olefinen und N-Alkylmaleinsäureimiden mit langkettigen Alkylgruppen, das aus zwei aufeinander-
- 35 folgenden Schritten besteht.

Bei diesem Verfahren wird zunächst ein Gemisch aus

15-40 Mol.-% α -Olefin,

20-60 Mol.-% ungesättigter α,β -Dicarbonsäure und

- 40 15-80 Mol.-% mindestens eines Vinylesters, einer gesättigten aliphatischen Monocarbonsäure und/oder mindestens eines Alkylethers, Cykloalkylethers oder Vinylethers in einem Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol, in Gegenwart eines geeigneten Radikalstarters, wie Azo-bis-isobutyronitril, bei Temperaturen von 70-200 °C, bevorzugt 80-150 °C, über einen Zeitraum von 2-14 Stunden polymerisiert.

Anschließend wird das Gemisch mit einem Polyamin und/oder einem Alkoholamin bei Temperaturen von

- 45 75-130 °C, bevorzugt 80-100 °C, über einen Zeitraum von 1-6 Stunden umgesetzt.

Es wurde nun gefunden, daß durch die im folgenden beschriebenen Polymermischungen eine deutliche Verbesserung des Kaltfließverhaltens bei Mitteldestillaten erreicht werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind Polymermischungen aus einem Copolymer (A₁) aus 10-60 Gew.-% Vinylacetat und 40-90 Gew.-% Ethylen oder einem Copolymer (A₂) aus 15-50 Gew.-%

- 50 Vinylacetat, 0,5-20 Gew.-% C₆-C₂₄- α -Olefin und 30 - 70 Gew.-% Ethylen und einem Copolymer (B) aus 10-90 Gew.-% C₆-C₂₄- α -Olefin und 10-90 % N-C₆-C₂₂-Alkylmaleinsäureimid, wobei das Mischungsverhältnis der Copolymeren (A₁) oder (A₂) zu (B) 100:1 bis 1:1 beträgt.

Die unter A₁ und A₂ genannten Copolymeren werden über eine Hochdrucksynthese (Reaktionsdruck: 100-200 MPa; Reaktionstemperatur: 120-280 °C) in einer Massenpolymerisation nach an sich bekannten

- 55 Verfahren erhalten. Als Polymer (A₁) sind solche bevorzugt, die 15-40 Gew.-% Vinylacetat und dementsprechend 60-85 Gew.-% Ethylen enthalten. Das Polymer (A₂) enthält bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% Vinylacetat und 2 bis 5 Gew.-% α -Olefin. Polymere dieser Art sind teilweise in der DE-PS 21 02 489 beschrieben und werden nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt.

Die Copolymeren (B) enthalten vorzugsweise 50 Gew.-% des α -Olefins und 50 Gew.-% des N-Alkylmaleinsäureimids. Die α -Olefine enthalten bevorzugt 8-18 C-Atome, die Alkylgruppe in den N-Alkylmaleinsäureimiden enthält bevorzugt 12-22 C-Atome. Die unter (B) genannten Copolymere erhält man durch Lösungspolymerisation von N-Alkylmaleinimiden und α -Olefinen bei 120 °C mit typischen Radikalstartern wie tert-Butylperbenzoat oder Azobisisobutyronitril. Das monomere Maleinimid wird zuvor durch stöchiometrischen Umsatz von Maleinsäureanhydrid und dem entsprechenden Amin bei 120 - 150 °C mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie etwa Toluol oder Xylol als Schlepptmittel und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator erhalten. Der Fortschritt der Reaction kann über die Säurezahl bestimmt werden.

Zu dieser Lösung gibt man dann das α -Olefin sowie den radikalischen Katalysator und polymerisiert durch Erhitzen auf ungefähr 100-140 °C. Man kann diese Polymerisation aber auch ohne Lösungsmittel in der Schmelze durchführen, wobei man vor der Polymerisation das Lösemittel abdestilliert, das für die Herstellung des N-Alkylmaleinsäureimids benötigt wurde. Die mittlere Molmasse aller drei Copolymeren beträgt etwa 1000 bis 10000 g mol⁻¹. Das Mischungsverhältnis der Polymeren (A₁) bzw. (A₂) zu (B) beträgt 100:1 bis 1:1, vorzugsweise 10:1 bis 6:1 Gewichtsteile.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen werden durch einfaches Vermischen der einzelnen Komponenten hergestellt.

Die beschriebenen Polymermischungen zeichnen sich aus durch eine sehr breite Wirksamkeit und ermöglichen auch eine Verbesserung der Kälteeigenschaften bei den eingangs genannten Problemölen. Die Polymermischungen werden den Erdöldestillaten in Mengen von ca. 10 bis 500 ppm zugegeben.

I. Herstellung der N-Alkylmaleinimide

Beispiel 1

In einem 1-Liter-4-Halskolben mit Rührer, Innenthermometer und Wasserabscheider werden 98 g (1 mol) Maleinsäureanhydrid und 0,35 g p-Toluolsulfonsäure in 100 g Toluol bei 50 °C gelöst. Dazu tropft man 101 g (1 mol) n-Hexylamin so langsam zu, daß die Temperatur zwischen 80 °C und 90 °C gehalten werden kann. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird die Innentemperatur auf 120 °C erhöht. Im Verlauf von 6 h werden insgesamt 8 bis 12 g Wasser ausgekreist. Die Innentemperatur liegt dabei anfangs bei 120 °C zum Schluß bei 140 °C. Man erhält eine hellbraune Lösung mit der Säurezahl 20.

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 werden zu 98 g (1 Mol) Maleinsäureanhydrid 325 g (1 Mol) aufgeschmolzenes Docosylamin gegeben. Man erhält nach diesem Verfahren eine braune Paste mit der Säurezahl 50.

Beispiel 3

Analog zum Beispiel 1 werden zu 98 g (1 Mol) Maleinsäureanhydrid 270 g (1 Mol) aufgeschmolzenes Stearylamin gegeben. Man erhält nach diesem Verfahren eine braune Paste mit der Säurezahl 30.

II. Herstellung des N-Alkylmaleinimid/ α -Olefin-Copolymers

Beispiel 1

In einem 1-Liter-4-Halskolben, ausgestattet mit wandgängigem Rührer, Rückflußkühler, Kontaktthermometer und Tropftrichter werden 200 g der nach I.1 hergestellten Lösung zusammen mit 200 g Hexen -(1) vorgelegt. Man erhitzt das Gemisch auf 100 °C und tropft über 20 Min. eine Lösung von 2 g AIBN (Azobisisobutyronitril) in 40 g Toluol zu. Nach beendeter Zugabe wird noch 2h bei 120 °C gehalten.

Beispiel 2

Nach der in Beispiel II.1 angegebenen Vorschrift werden 200 g der nach Beispiel I.2 hergestellten Lösung mit 200 g eines Gemisches aus C₂₀-, C₂₂- und C₂₄- α -Olefin vorgelegt und auf 120 °C erhitzt. Man tropft über 20 Min. eine Mischung von 2 g t-Butylbenzoylperoxid in 40 g Toluol zu und hält danach noch 2 h bei 140 °C.

Beispiel 3

200 g des von Toluol befreiten Imids nach Beispiel 1.2, werden zusammen mit 200 g Octadecen-(1) auf 120 °C gebracht. Dazu gibt man in kleinen Portionen 2 g t-Butylbenzoylperoxid. Nach Abklingen der exothermen Reaktion erhält man ein rotbraunes Copolymer. Der K-Wert (25 °C/5 % in Toluol) liegt in allen Fällen zwischen 10 und 15.

Beispiel 4

Nach der in Beispiel 11.1. angegebene Vorschrift werden 200 g der nach Beispiel 1.3 hergestellten Lösung mit 200 g C₁₈-α-Olefin (Octadecen) vorgelegt und auf 120 °C erhitzt. Man tropft über 20 Min. eine Mischung von 2 g AIBN in 40 g Toluol zu und hält danach noch 2 Stunden bei 120 °C

Anwendungsbeispiele

Als standardisierte Prüfmethode hat sich der CFPP-Test (Cold Filter Plugging Point) bewährt. Dabei bezeichnet der CFPP (bestimmt nach DIN 51428) den Grenzwert der Filtrierbarkeit. Alle Messungen wurden am CFPP-Gerät MC 840-D6 der Fa. Herzog ausgeführt.

Es wurden folgende Polymere getestet:

- A: Mischung aus 6 Gew.-Teilen eines Ethylen-Vinylacetat Copolymers, Gehalt an Vinylacetat 26,5 Gew.-%; Molmasse 1000-4000 g mol⁻¹ und 1 Gew.-Teil eines Copolymers aus 50 Gew.-% 1-Octadecen und 50 Gew.-% N-Stearylmalesäureimid.
- B: Mischung aus 10 Gew.-Teilen des Ethylen-Vinylacetat Copolymers wie unter A und 1 Teil des Octadecen/Stearylmalesäureimids wie unter A.
- C: Mischung aus 6 Gew.-Teilen eines Terpolymers aus 69 Gew.-% Ethylen, 26 Gew.-% Vinylacetat und 5 Gew.-% Di-isobutylen sowie 1 Gew.-Teil eines Copolymers aus 50 Gew.-% 1-Octadecen und 50 Gew.-% N-Stearylmalesäureimid.
- D: Ethylen-Vinylacetat Copolymer wie unter A. Gehalt an Vinylacetat 26,5 Gew.-%
- E: Terpolymer wie unter C angegeben; 69 % Ethylen, 26 % Vinylacetat und 5 % Di-isobutylen.
- F: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Gehalt von 26,4 Gew.-% und einem Feststoffgehalt von 57,3 Gew.-%.
- G: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 50 Gew.-% Feststoff-Gehalt.
- H: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Gehalt von 26,4 Gew.-% und einem Feststoffgehalt von 65,7 Gew.-%.
- I: Ethylen-Vinylpropionat-Copolymer
- J: Ethylen-Vinylacetate-2-Olefin-Terpolymer, abgemischt mit Wachsoxidaten.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Resultate zeigen deutlich, daß mit den erfindungsgemäßen Polymernmischungen die besten Ergebnisse in Bezug auf die Fleißfähigkeit von Mineralödestillaten in der Kälte erhalten werden.

TABELLE: CFPP-Ansprechverhalten

	Mitteldest.	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	Dosierung (ppm)
5	Heizöl	-15	-19	-3	-5	0					-1	150
	CFPP: -1°C											
10	S.B.: 165°C											
	S.E.: 381°C											
	Gasöl	-18	-17	-15	-8	-7	-8	-9			-9	600
	CP: +2°C											
15	CFPP: -2°C											
	Gasöl	-20	-20	-18	-6	-7		-10			-7	600
	CP: +2°C											
	CFPP: -4°C											
20	Heizöl	-15	-13	-15	-11	-3			-13		-4	300
	CP: +4°C											
	CFPP: +2°C											
25	Dieselmkraftstoff	-14	-14	-11	-3	-2				-1	-4	300
	CP: +4°C											
	CFPP: 0°C											
30	S.B.: 168°C											
	S.E.: 400°C											
	Gasöl	-7	-6	-3	+7	+7	+6				+6	1000
	CP: +10°C											
35	CFPP: +8°C											
	Heizöl	-8	-11	+2	-6	+2					+2	100
	CP: +5°C			-10		+1						500
	CFPP											
40	Gasöl	-15	-15	-14	-6	-7	-14	-11			-7	300
	CP: -1°C											
	CFPP: -4°C											
45	=====											

CP = Cloud Point; CFPP = Cold Filter Plugging Point

S.B.= Siedebeginn; SE= Siedeende

Patentansprüche

- 55 1. Polymermischungen aus einem Copolymer (A₁) aus 10 - 60 Gew.-% Vinylacetat und 40 - 90 Gew.-% Ethylen oder einem Copolymer (A₂) aus 15 - 50 Gew.-% Vinylacetat, 0,5 - 20 Gew.-% C₆-C₂₄- α -Olefin und 30 - 70 Gew.-% Ethylen und einem Copolymer (B) aus 10 - 90 Gew.-% C₆-C₂₄- α -Olefin und 10 - 90 Gew.-% N-C₆-C₂₂-Alkylmaleinsäureimid, wobei das Mischungsverhältnis der Copolymeren (A₁) oder

(A₂) zu (B) 100:1 bis 1:1 beträgt.

2. Polymermischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Copolymeren (A₁) oder (A₂) zu (B) 10:1 bis 6:1 beträgt.
3. Polymermischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer (A₁) 15 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und das Copolymer (A₂) 20 bis 30 Gew.-% Vinylacetat sowie 2 bis 5 Gew.-% α -Olefin enthält.
4. Polymermischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer (B) aus 50 Gew.-% α -Olefin und 50 Gew.-% N-Alkylmaleinsäureimid besteht.
5. Verwendung der Polymermischungen nach Anspruch 1 als Zusatz bei Mineralöldestillaten zur Verbesserung der Fließfähigkeit.

Claims

1. A polymer mixture of a copolymer (A₁) made from 10-60 % by weight of vinyl acetate and 40-90 % by weight of ethylene or a copolymer (A₂) made from 15-50 % by weight of vinyl acetate, 0.5-20 % by weight of C₆-C₂₄- α -olefin and 30-70 % by weight of ethylene, and a copolymer (B) made from 10-90 % by weight of C₆-C₂₄- α -olefin and 10-90 % by weight of N-C₆-C₂₂-alkylmaleimide, the mixing ratio of copolymers (A₁) or (A₂) to (B) being 100:1 to 1:1.
2. A polymer mixture as claimed in claim 1, wherein the mixing ratio of copolymers (A₁) or (A₂) to (B) is 10:1 to 6:1.
3. A polymer mixture as claimed in claim 1, wherein the copolymer (A₁) contains 15 to 40 % by weight of vinyl acetate, and the copolymer (A₂) contains 20 to 30 % by weight of vinyl acetate and 2 to 5 % by weight of α -olefin.
4. A polymer mixture as claimed in claim 1, wherein the copolymer (B) comprises 50 % by weight of α -olefin and 50 % by weight of N-alkylmaleimide.
5. The use of a polymer mixture as claimed in claim 1 as an additive for mineral oil distillates to improve the flow properties.

Revendications

1. Mélanges de polymères constitués d'un copolymère (A₁) de 10 à 60 % en poids d'acétate de vinyle et de 40 à 90 % en poids d'éthylène, ou d'un copolymère (A₂) de 15 à 50 % en poids d'acétate de vinyle, 0,5 à 20 % d'une α -oléfine en C₆-C₂₄ et 30 à 70 % en poids d'éthylène, et d'un copolymère (B) de 10 à 90 % en poids d'une α -oléfine en C₆-C₂₄ et 10 à 90 % en poids d'un N-(alkyl en C₆ à C₂₂) maléinimide, le rapport de mélangeage des copolymères (A₁) ou (A₂) et (B) valant 100:1 à 1:1.
2. Mélanges de polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce que le rapport de mélangeage des copolymères (A₁) ou (A₂) et (B) vaut 10:1 à 6:1.
3. Mélanges de polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce que le copolymère (A₁) contient 15 à 40 % en poids d'acétate de vinyle et le copolymère (A₂) contient 20 à 30 % en poids d'acétate de vinyle ainsi que 2 à 5 % en poids d'une α -oléfine.
4. Mélanges de polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce que le copolymère (B) consiste en 50 % en poids d'une α -oléfine et en 50 % en poids de N-alkylmaléinimide.
5. Utilisation des mélanges de polymères selon la revendication 1 comme additif à des distillats d'huile minérale pour en améliorer la fluidité.